

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number :

09-123334

(43) Date of publication of application : 13.05.1997

(51) Int.Cl.

B32B 9/00

B32B 15/08

C08J 7/06

C23C 16/42

C23C 28/00

(21) Application number : 07-283456

(71) Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22) Date of filing : 31.10.1995

(72) Inventor : IMAI NOBUHIKO

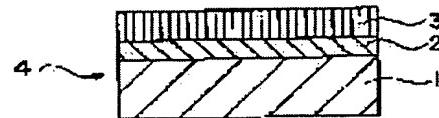
SEKIGUCHI MAMORU

UYAMA HARUO

## (54) LAMINATED BODY HAVING BARRIER PROPERTY AND MANUFACTURE THEREOF

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a laminated body having excellent adhesion between a film and a metallized film and excellent barrier property by layering a film of metal or metal compound, by physical metallizing method, on a film of a silicon compound which is formed on one face of a resin film by low temperature plasma CVD method.



**SOLUTION:** A surface of a sheet-like or film-like resin sheet 1 is worked for corona discharge treatment. On one face thereof, a low temperature plasma CVD silicon compound film 2 is formed by using a mixed gas at a low temperature plasma generating device of high frequency plasma. In a vacuum metallizing/low temperature plasma CVD generating device, a metal compound metallized film 3 of a metal such as aluminum and silica or a metal compound of these is layered on the film 2 of the silicon compound. Accordingly, gas barrier property and adhesiveness of the laminated body are excellent. The silicon compound film layer has excellent heat resistance, heat dimension stability, and hardness. Cracking and pinholes do not generate in various processes, so that deterioration of the barrier property can be prevented.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 09.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3605908

[Date of registration] 15.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The barrier nature layered product characterized by making the thin film of a silicon compound form in one side of a resin film by the low-temperature plasma-CVD method, and coming to carry out the laminating of the thin film of a metal or metallic compounds with physical vapor deposition on the thin film.

[Claim 2] The barrier nature layered product according to claim 1 characterized by coming to carry out the laminating of the thin film of a silicon compound by said low-temperature plasma-CVD method further on said metal or the thin film of metallic compounds.

[Claim 3] The barrier nature layered product according to claim 1 characterized by making the thin film of a metal or metallic compounds form in one side of said resin film with physical vapor deposition, and coming to carry out the laminating of the thin film of a silicon compound by the low-temperature plasma-CVD method on the vacuum evaporationo thin film.

[Claim 4] The manufacture approach of the barrier nature layered product characterized by carrying out the laminating of the thin film of the thin film of a silicon compound by said low-temperature plasma-CVD method and the metal by physical vapor deposition, or metallic compounds on a resin film within the same batch.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the barrier nature layered product which is excellent in gas barrier nature, such as oxygen and a steam, and has the exfoliation prevention engine performance of the thin film at the time of use with exfoliation prevention of the thin film in a vacuum evaporationo process, presswork, a lamination process, a bag manufacture process, etc., and a package gestalt, and its manufacture approach.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] The wrapping used for the package of food, medical supplies, etc. in recent years In the medical supplies for which the handling by the aseptic condition is needed in order to control oxidation of protein, fats and oils, etc., and deterioration in deterioration of contents, especially food and to hold the taste and freshness further In order to control deterioration of an active principle and to maintain efficacy, it is necessary to prevent effect with the oxygen which passes wrapping, a steam, and the other gases which deteriorate contents, and having the gas barrier nature which intercepts these gases (gas) is called for.

[0003] Therefore, as a barrier nature film which intercepts oxygen conventionally, as a barrier nature film which intercepts steams, such as a polyvinyl alcohol film, an ethylene-vinylalcohol copolymer film, and a polyacrylonitrile film, it is used as wrapping from which a polypropylene film, a polyethylene film, etc. constitute a gas barrier nature layered product, and, generally the package film which consists of this wrapping has been used.

[0004] however, these films -- if independent, it had been used for wrapping as a laminated film which carried out the laminating of the giant-molecule resin constituent of the property in which the properties that do not have sufficient gas barrier nature to both oxygen and a steam, but generally gas barrier nature is said to be comparatively high differ, by a lamination or coating, but also when it was influenced of preservation, the temperature in an operating environment, or humidity and sufficient gas barrier nature was not able to be demonstrated, it was.

[0005] Moreover, there are a polyvinylidene chloride film or a film which coated polyester film with the vinylidene-chloride copolymer resin, a film which coated the polypropylene film with the vinylidene-chloride copolymer resin, a film which coated the nylon film with the vinylidene-chloride copolymer resin as a resin film independently equipped with the barrier nature of both oxygen and a steam. If it is discarded after use and destroys by fire, a toxic gas will occur, and such a resin film has a possibility of becoming a problem on an environment.

[0006] The laminated film with the metallic foil which consists of a metal or metallic compounds, such as a resin film (even if it is resin which does not have high gas barrier nature with a suitable giant-molecule resin constituent if independent), and aluminum, has been used for the wrapping as which advanced gas barrier nature is required on the other hand. However, if destroyed by fire as after [ use ] trash, a metal remains as remnants, and although metallic foils, such as aluminium foil used here, are excellent in the barrier nature to gases, such as oxygen and a steam, since reuse is also difficult, abandonment of this metallic foil cannot avoid effect on an environment.

[0007] Recently, as what solves the above problems, moreover, silicon oxides (SiO<sub>x</sub>), such as silicon monoxide (SiO), Metals, such as an aluminum oxide (Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) and aluminum (aluminum), It has the gas barrier property of the vacuum evaporationo film which formed the thin film of a metallic oxide

by means forming, such as vacuum evaporationo, on the resin film being developed, and having excelled the gas barrier material which these become from a giant-molecule resin constituent, and degradation under high humidity is also beginning to be used for wrapping few. And being used with a vacuum evaporationo film simple substance does not almost have wrapping which consists of these vacuum evaporationo films, and it is processed into a container, a package bag, etc. as post processing after vacuum evaporationo. For example, the package bag is processed into saccate through the base material of further others, lamination, and a bag manufacture process in the vacuum evaporationo film.

[0008] However, many physical properties, such as both mechanical property, chemical property, a thermal property, and an electrical property, differ very much with the resin film whose vacuum evaporationo film which carried out thin film formation of an above-mentioned metal and the metallic oxide on the resin film is an organic compound, and the vacuum evaporationo thin film which is the inorganic compound which touches the resin film. Depending on therefore, the production process as wrapping, such as vacuum evaporationo processing, printing processing, and lamination, and the operation as a package bag and an operating environment Mechanical stress, thermal stress, etc. are added to a vacuum evaporationo thin film, a blemish is produced in a vacuum evaporationo thin film, the damage on a crack, a pinhole, etc. and a defect occur, and it has the problem to which the high barrier engine performance which gases, such as oxygen and a steam, should pass and it should originally have from those damage parts and a defective part falls. Moreover, between the resin films which are the vacuum evaporationo thin film and organic compound of an inorganic compound, while firm association is hard to be obtained, exfoliation arises between a resin film, ink, adhesives, etc. and sufficient adhesion is not acquired, it has the problem to which damage produces and carries out barrier nature degradation also of the vacuum evaporationo thin film.

[0009] Some which perform vacuum evaporationo of a metal or metallic compounds by the surface treatment according the front face of for example, a resin film to chemicals, such as corona discharge treatment, UV irradiation processing, plasma treatment, flame treatment or heat, and alkali, etc. after activating a front face are in the approach of improving the adhesion of the resin film and vacuum evaporationo film used as a vacuum evaporationo base material, to such a problem. However, although adhesive improvement is expectable by the improvement in wettability of a resin film with the change in the secondary bond force with a vacuum evaporationo thin film, that activity capacity passes, and it decreases with the time, has problems -- the adhesive strength satisfied not necessarily also by this art is not obtained -- and cannot be said as sufficient thing.

[0010] The copolymerization resin film which carried out copolymerization to the resinous principle of a resin film and others etc. as another approach, Other resin at the time of film production of a resin film on the approach using the co-extrusion multilayer resin film which carried out the co-extrusion at the time of film production of a resin film, and the resin film front face used as a vacuum evaporationo base material with off-line or in-line one Although there is the approach of applying coating agents, such as an ethyleneimine system, an amine system, an epoxy system, an urethane system, or a polyester system Although law of adhesion both improves, since thermal resistance is inferior, heat dimensional stability is bad. A vacuum evaporationo thin film receives mechanical stress at the time of the thermal load in each process, such as vacuum evaporationo, printing, and a lamination, a crack, a pinhole, etc. occur in a vacuum evaporationo thin film by that cause, barrier nature falls, and it cannot be said as sufficient thing.

[0011] Amelioration of adhesion with the vacuum evaporationo thin film furthermore formed in the resin film, printing and the ink added by the process of a lamination, adhesives, etc. is also performed, and there is the approach of applying coating agents, such as an ethyleneimine system, an amine system, an epoxy system, an urethane system, or a polyester system. Depending on the resinous principle of a coating agent, aggravation of adhesion or the fall of barrier nature is seen, and both adhesion and barrier nature are not satisfied. According to this, since the heat dimensional stability at the time of coating was bad, with the thermal load which wins popularity by the passage of time or the bag manufacture process, or the forming cycle, the lifting vacuum evaporationo thin film received mechanical stress, the crack, the pinhole, etc. occurred in the vacuum evaporationo thin film by that cause, the exfoliation from ink, adhesives, etc. generated cubical expansion or a

volumetric shrinkage, and barrier nature fell.

[0012] In almost all the cases except the spreading process of the coating layer which intervenes between a resin film, the spreading process of the coating layer which intervenes between vacuum evaporationo thin films and the vacuum evaporationo film, a printing layer, or an adhesives layer preparing a coating layer with in-line one at the time of resin film manufacture in addition to the problem of the engine-performance side as wrapping that is, since it becomes a process according to each class, respectively, there is a problem which requires a manufacturing cost very much.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in order to remove the above troubles about a barrier nature layered product, and the adhesion of a resin film and a metal vacuum evaporationo thin film is good, and it aims at offering the barrier nature layered product excellent in gas barrier nature, and its manufacture approach.

[0014]

[Means for Solving the Problem] It is the barrier nature layered product characterized by invention of the 1st of this invention making the thin film of a silicon compound form in one side of a resin film by the low-temperature plasma-CVD method, and coming to carry out the laminating of the thin film of a metal or metallic compounds with physical vapor deposition on the thin film.

[0015] Moreover, the 2nd invention is a barrier nature layered product characterized by coming to carry out the laminating of the thin film of a silicon compound by said low-temperature plasma-CVD method further on said metal or the thin film of metallic compounds in the 1st invention.

[0016] Moreover, it is the barrier nature layered product characterized by the 3rd invention making the thin film of a metal or metallic compounds form in one side of said resin film with physical vapor deposition, and coming to carry out the laminating of the thin film of a silicon compound by the low-temperature plasma-CVD method on the vacuum evaporationo thin film in the 1st invention.

[0017] Moreover, the 4th invention is the manufacture approach of the barrier nature layered product characterized by carrying out the laminating of the thin film of the thin film of a silicon compound by said low-temperature plasma-CVD method and the metal by physical vapor deposition, or metallic compounds on a resin film within the same batch.

[0018]

[Function] As mentioned above, according to this invention, while carrying out firm -O-Si-O-Si- association inside the thin film, also between the resin films used as a substrate, an operation of the silicon compound thin film by the low-temperature plasma-CVD method formed on a resin film forms a firm chemical bond, and demonstrates sufficient adhesion. Moreover, also between the thin films of the thin film of a silicon compound by the low-temperature plasma-CVD method, the metal by physical vapor deposition, or metallic compounds, in order to form a firm chemical bond like -O-Si-O-M (metal), sufficient adhesion is demonstrated. Strong adhesion is acquired also from the thin film of a plasma-CVD silicon compound having a small distortion produced between both layers since the thin film of the metal by physical vapor deposition or metallic compounds is approximated [ coefficient of thermal expansion / internal stress, ].

[0019] Furthermore, the thing which a plasma-CVD silicon compound has precise membranous quality, and bridge formation is progressing, From there being little mixing of foreign matters, such as dust, since it is dry processing, and there being very few pinholes While the own film also has good gas cutoff nature, the film formation points at the time of forming the thin film of a metal or metallic compounds with physical vapor deposition on the thin film increase in number very much, There are not a residual solvent and degasifying, from not doing active jamming to adhesion of an evaporation particle etc., eburnation also of the membranous quality of the thin film of a metal or metallic compounds is carried out, and its barrier engine performance improves. Although comparatively many pinholes exist, when the thin film of the metal formed with physical vapor deposition or metallic compounds forms the plasma-CVD silicon compound film on the film, since step coverage nature is good, a pinhole can be covered, and gas cutoff nature becomes good.

[0020] The plasma-CVD silicon compound film has a strong degree of hardness, thermal resistance is good and, moreover, its thickness controllability is [ the wet coating film does not need thickness but ] also good. This is very advantageous to workability and productivity. Therefore, the plasma-

CVD silicon compound film is very more effective than the conventional wet coat layer as the metal by physical vapor deposition or the anchor coat layer to the thin film of metallic compounds, and a topcoat layer.

[0021]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained to a detail below. Drawing 1 (a), (b), and (c) are the sectional views explaining the configuration of the barrier nature layered product of this invention, respectively, and drawing 2 is the \*\* type explanatory view of the equipment which manufactures the barrier nature layered product of this invention. In drawing 1 (a), (b), and (c), 4, 5, and 6 are barrier nature layered products, and, as for a resin film and 2, 1 is [ a low-temperature plasma-CVD silicon compound thin film and 3 ] a metal or a metallic-compounds vacuum evaporationo thin film.

[0022] A resin film (1) is the thing of the shape of the shape of a sheet, and a film. polyolefines (polyethylene, polypropylene, etc.) and polyester (polyethylene terephthalate --) Polyamides, such as polyethylene 2 and 4-NAFURETO (nylon 6, Nylon 12, etc.), A polyvinyl chloride, polyvinyl alcohol, aromatic polyamide, polyamidoimide, A polyether imide PORISARU phon, a polyether ape phon, a polyether ketone, Things usually used as wrapping, such as polyarylate, polyphenylene sulfide, polyphenylene oxide, tetrafluoroethylene, a little salt-sized 3 fluoride ethylene, fluoride ethylene propylene rubber, and polyimide, can be used. These resin film (1) is suitably chosen from the above-mentioned ingredient according to an application. A biaxially oriented film can be used if needed. Moreover, to these resin films, well-known additives, such as an antistatic agent, an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, lubricant, and a coloring agent, can be added, and it is suitably added if needed.

[0023] Furthermore, the front face of a resin film (1) Corona discharge treatment, plasma activation, Well-known surface treatment, such as surface activity-ized processing of glow discharge processing, reverse spatter processing, or a surface roughening process and cleaning treatment, and electrification removal processing, is performed, With off-line or in-line one, or an ethyleneimine system, an amine system, It is also possible to apply coating agents, such as an epoxy system, an urethane system, and a polyester system, and to raise adhesion with a resin film (1), a low-temperature plasma-CVD silicon compound thin film (2), a metal, or a metallic-compounds vacuum evaporationo thin film (3). Although especially the thickness of a resin film (1) is not restricted, when the processing suitability of a vacuum evaporationo process etc. is taken into consideration, the range of 2-400 micrometers is desirable.

[0024] a low-temperature plasma-CVD silicon compound thin film (2) -- SiO and SiO<sub>2</sub> etc. -- silicon oxide (SiO<sub>x</sub>) and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etc. -- a silicon nitride (SiNy) and SiO<sub>x</sub> Ny etc. -- it is a silicon oxidation nitride etc. [ for example, ] As for the formation approach, low-temperature plasma generators, such as the direct-current (DC) plasma, the low frequency plasma, the RF (RF) plasma, the pulse wave plasma, 3 pole structures plasma, microwave plasma, downstream plasma, KARAMUNA plasma, and plasma reed SUTTEDO epitaxy, are used. The point of the stability of the plasma to (RF RF) plasma method is more desirable. As material gas, mixed gas, such as SiH<sub>4</sub>, Si two H<sub>6</sub>, SiH<sub>x</sub> F<sub>y</sub>, TEOS, etc. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> O, H<sub>2</sub> O and NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, and PSG, is used. These material gas is made to plasmaize by said method, and it is made to deposit on a resin film.

[0025] In the range of 10-5000A, the thickness of a low-temperature plasma-CVD silicon compound thin film (2) is good, and the range of it is 50-500A preferably. If thickness is less than 10A, it will be easy to produce an omission on the film, and if it exceeds 5000A, the flexibility of a vacuum evaporationo thin film will be spoiled, and a crack and a pinhole become easy to generate this. In addition, a CVD silicon compound thin film (2) may be not only a single component but multicomponent, or may be not only monolayer but multilayers.

[0026] In a metal or a metallic-compounds vacuum evaporationo thin film (3) Aluminum, a silica, titanium, zinc, a zirconium, magnesium, The oxide of metals, such as tin, copper, and iron, or these metals, a nitride, a sulfide, a fluoride, etc., For example, aluminum-oxide (aluminum 2O<sub>3</sub>) silicon monoxide (SiO), A silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>), oxidization titanium (TiO<sub>2</sub>), a zinc oxide (ZnS), A zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>), a magnesium oxide (MgO), magnesium fluoride (MgF<sub>2</sub>), tin oxide (SnO<sub>2</sub>), copper oxide (CuO), an iron oxide (Fe 2O<sub>3</sub>), etc. are used. Although vacuum deposition, such as vacuum deposition, ion plating, and sputtering, can be used for the formation approach,

vacuum deposition and its ion plating are desirable from the point of productivity. As for the heating method of vacuum evaporationo equipment, resistance heating, EB (EB) heating, high-frequency induction heating, etc. are used.

[0027] In the range of 50-5000A, the thickness of a metal or a metallic-compounds vacuum evaporationo thin film (3) is good, and the range of it is 200-1500A preferably. If thickness is less than 50A, an omission will produce this in a vacuum evaporationo thin film, it is easy to produce variation to barrier nature, and if it exceeds 5000A, the flexibility of a vacuum evaporationo thin film will be spoiled, and it becomes easy to generate a crack and a pinhole, and barrier nature falls. In addition, without being restricted to the monolayer of a single component, a vacuum evaporationo thin film may be a vacuum evaporationo thin film which consists of mixture of the above-mentioned vacuum evaporationo ingredient, or may be the multilayers more than two-layer.

[0028] Within the same low-temperature [ vacuum deposition-cum- ] plasma-CVD generator (10) shown in drawing 2, a low-temperature plasma-CVD silicon compound thin film (2), a metal, or a metallic-compounds vacuum evaporationo thin film (3) is divided into the respectively separate room (22 -1, 22- 2 and 23), and is controlled, and a laminating is continuously carried out one by one. A low-temperature [ vacuum deposition-cum- ] plasma-CVD generator (10) performs low-temperature plasma CVD and vacuum evaporationo processing, after lengthening the interior to a vacuum preferably to  $8 \times 10^{-6}$  -  $8 \times 10^{-5}$  Torr  $2 \times 10^{-6}$  to  $8 \times 10^{-3}$  Torr.

[0029]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is given using drawing 2 , and it explains to a detail.

<Example 1> A biaxial-stretching polyethylene terephthalate film (it calls for short Following PET) with a thickness of 12 micrometers which is a resin film (1) \*\*\*\*\*, and the roll room (21) in a low-temperature [ vacuum deposition-cum- ] plasma-CVD generator (10) is loaded with the roll (11). While a guide roll (12) is held by the cooling drum (13) of passage metal, this PET film (1) A low-temperature plasma-CVD generating room (22-1), Subsequently, it has the structure rolled round by the rolling-up roll (15) which a connoisseur finally separates from a cooling drum (13) one by one, and is installed in the roll room (21) through the guide roll (12) in the vacuum evaporationo room (23) low-temperature plasma-CVD generating room (22-2) which has a source of vacuum evaporationo (14).

[0030] The mixed gas of TEOS the flow of [ TEOS ] was controlled from the source of material gas (16-1), and oxygen gas (25%) is supplied to the PET film (1) which is running the cooling drum (13) top of a low-temperature plasma-CVD generating room (22-1) after setting the whole low-temperature [ vacuum deposition-cum- ] plasma-CVD generator (10) to degree of vacuum  $1.5 \times 10^{-5}$  Torr first, and it is 1. It was referred to as .0Torr. The cycle (RF) with a frequency of 13.56MHz was impressed to the plasma generating power source (a cathode, 18-1) from the source of the high voltage (17-1) at coincidence, distributed gas was excited by the power of 500W, and the plasma was generated. The plasma-CVD film (2) of SiO<sub>2</sub> with a thickness of 100A (H) was made to deposit on the front face of the PET film (1) which is running the cooling drum (13) top used as an anode.

[0031] Are running so that the cooling drum (13) of a vacuum evaporationo room (23) may furthermore be held. On the low-temperature plasma-CVD silicon compound thin film (2) of the PET film (1) on which the low-temperature plasma-CVD silicon compound thin film (2) was made to deposit It is silicon oxide SiO EB-Power 30kV-0.75A, pressure The vacuum evaporationo laminating was carried out to 500A of thickness on condition that  $2 \times 10^{-4}$  Torr, and PET(1) / CVD silicon compound thin film (2) / vacuum evaporationo film of a SiO (3) configuration was produced.

[0032] On the SiO vacuum evaporationo thin film of PET(1) / CVD silicon compound thin film (2) / SiO vacuum evaporationo film (3) it is running so that the cooling drum (13) which furthermore serves as an anode of a low-temperature plasma-CVD generating room (22-2) may be held, the mixed gas of TEOS the flow of [ TEOS ] was controlled from the source of material gas (16-2), and oxygen gas (25%) was supplied, and it was referred to as pressure 1.0Torr. coincidence -- the source of the high voltage (17-2) -- a cycle (RF) with a frequency of 13.56MHz -- a plasma generating power source (a cathode --) It is impressed by 18-2, excite distributed gas by the power of 500W, and the plasma is generated. Presentation SiO<sub>2</sub> with a thickness of 100A The plasma-CVD film (2) of (H) is made to deposit. Subsequently, this PET film leaves a cooling drum (13), and it is

continuously rolled round by the rolling-up roll (15) through a guide roll (12). Barrier nature layered product of this invention (5) PET(1) / CVD-SiO<sub>2</sub> (2) / SiO(3) / CVD-SiO<sub>2</sub> (2) is produced (refer to drawing 1 (b)).

[0033] The non-extended polypropylene film with a thickness of 30 micrometers was stuck on the outermost layer plasma-CVD film surface of the obtained barrier nature layered product (5) by the dry laminate method as heat adhesive property resin.

[0034] <Example 2> It is plasma CVD in a low-temperature plasma-CVD generating room (22-2). - SiO<sub>2</sub> The barrier nature layered product (4) was produced like the example 1 except having not carried out the laminating of the film. Namely, PET(1) / CVD-SiO<sub>2</sub> It is the layered product (4) of a (2)/SiO (3) configuration (refer to drawing 1 (a)).

[0035] <Example 3> It is plasma CVD in a low-temperature plasma-CVD room (22-1). - SiO<sub>2</sub> The barrier nature layered product (6) was produced like the example 1 except having not carried out the laminating of the film. Namely, PET(1) / SiO(3) / CVD-SiO<sub>2</sub> It is the layered product (6) of (2) configurations (refer to drawing 1 (c)).

[0036] <Example 4> They are an aluminum oxide (99.99% of purity), and vacuum evaporationo conditions about a vacuum evaporationo ingredient EB-Power The barrier nature layered product was produced like the example 1 except having been referred to as 30kV-0.75A. Namely, PET/CVD-SiO<sub>2</sub> / aluminum2 O<sub>3</sub> / CVD-SiO<sub>2</sub> It is the layered product of a configuration.

[0037] <Example 5> It is SiH<sub>4</sub> to the mixed gas the flow of [ mixed gas ] was controlled at two low-temperature plasma-CVD generating rooms (22-1, 22-2) from the source of material gas (16-1, 16-2). The mixed gas of NH<sub>3</sub> (25%) is used, and it is the silicon nitride SiNx. The barrier nature layered product was produced like the example 1 except having deposited. Namely, PET/SiNx/SiO/SiNx It is the layered product of a configuration.

[0038] <Example 1 of a comparison> It is plasma CVD in two low-temperature plasma-CVD generating rooms (22-1, 22-2). - SiO<sub>2</sub> The layered product was produced like the example 1 except having not carried out the laminating of the film. That is, it is the layered product of a PET/SiO configuration.

[0039] <Example 2 of a comparison> It is plasma CVD in two low-temperature plasma-CVD generating rooms (22-1, 22-2). - SiO<sub>2</sub> The layered product was produced like the example 4 except having not carried out the laminating of the film. Namely, PET/aluminum 2O<sub>3</sub> It is the layered product of a configuration.

[0040] <Example 3 of a comparison> As a layered product base material film, to the PET film plane with a thickness of 12 micrometers, spreading desiccation of the TEOS water solution was carried out by the gravure coat method, and the layered product was produced like the example 1 of a comparison except having used the coating PET in which the coating film with a thickness of 0.1 micrometers was formed. That is, it is the layered product of PET / coating layer / SiO configuration.

[0041] <Example 4 of a comparison> The layered product was produced like the example 1 of a comparison except having used the coating PET which carried out spreading desiccation of the TEOS water solution by the gravure coat method, and formed the coating film with a thickness of 0.1 micrometers in the silicon oxide SiO vacuum evaporationo film surface of the layered product obtained in the example 3 of a comparison. That is, it is the layered product of PET / coating layer / SiO / coating lamination.

[0042] According to the Measuring condition shown below, it measured about each physical properties of the peel strength which shows the oxygen permeability and moisture vapor transmission which show the example produced as mentioned above, the example of a comparison, and the barrier property of the layered product of a total of nine examples, and the peel strength which shows the adhesion property of the plasma-CVD film of a layered product, and the vacuum evaporationo film. The result is shown in Table 1.

Oxygen permeability .... A Mocon method (MOCON OXTRAN-10/50A), 25-degreeC-100%RH, and a sample are a vacuum evaporationo film and a laminate film.

Moisture vapor transmission .... A Mocon method (MOCON PERMATRAN-W6), 40-degreeC-90% RH, and a sample are a vacuum evaporationo film and a laminate film.

Peel strength .... The Instron mold tension tester, 15mm width of face of samples, 90 exfoliation

include angles, exfoliation rate 300mm/min., and a sample are a laminate film.

[0043]

[Table 1]

|      | バリアー性                             |                                |    | 密着性              |    |
|------|-----------------------------------|--------------------------------|----|------------------|----|
|      | 酸素透過率<br>(cc/m <sup>2</sup> /day) | 透湿度<br>(g/m <sup>2</sup> /day) | 評価 | 剥離強度<br>(g/15mm) | 評価 |
| 実施例1 | 0.1                               | 0.2                            | ◎  | 550              | ◎  |
| 実施例2 | 0.4                               | 0.4                            | ◎  | 530              | ◎  |
| 実施例3 | 0.3                               | 0.4                            | ◎  | 560              | ◎  |
| 実施例4 | 0.2                               | 0.2                            | ◎  | 670              | ◎  |
| 実施例5 | 0.3                               | 0.4                            | ◎  | 600              | ◎  |
| 比較例1 | 2.2                               | 2.9                            | ○  | 410              | △× |
| 比較例2 | 2.5                               | 2.5                            | ○  | 430              | △× |
| 比較例3 | 6.5                               | 3.4                            | △× | 450              | ○  |
| 比較例4 | 7.1                               | 3.1                            | △× | 490              | ○  |

《評価》 ◎：非常に良好 ○：やや良好 △：やや不良 ×：不良

[0044] When considered from Table 1, the result with examples 1-5 very good [ the barrier nature to oxygen and a steam ] was obtained, and barrier nature with a little good examples 1 and 2 of a comparison was obtained. The examples 3 and 4 of a comparison were a little poor or poor. Adhesion with examples 1-5 very good [ the peel strength which shows the adhesion property of the plasma-CVD film of a layered product and the vacuum evaporationo film ] was acquired, a little good result was obtained and the examples 1 and 2 of a comparison of the examples 3 and 4 of a comparison were a little poor or poor.

[0045]

[Effect of the Invention] As stated above, according to this invention, the gas barrier nature of a layered product and the adhesion of a layered product improve by preparing the silicon compound thin film by the low-temperature plasma-CVD method on a resin film between a metal and the metallic-compounds vacuum evaporationo film or on a metal and the metallic-compounds vacuum evaporationo film. Moreover, the crack by distortion which comes from the mechanical stress in layered product production processes, such as vacuum evaporationo, printing, a lamination, and bag manufacture, and thermal stress since it excels in thermal resistance, heat dimensional stability, and a degree of hardness, and a pinhole cannot generate the silicon compound thin film layer by the low-temperature plasma-CVD method easily, and barrier nature degradation cannot break out easily.

Furthermore, the wet coating film does not need thickness, but since a thickness controllability is moreover also good, it is very advantageous to workability and productivity.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-123334

(43)公開日 平成9年(1997)5月13日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 府内整理番号 | F I    | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|
| B 32 B                    | 9/00  |        | B 32 B | 9/00   |
|                           | 15/08 |        |        | 15/08  |
| C 08 J                    | 7/06  |        | C 08 J | 7/06   |
| C 23 C                    | 16/42 | 28/00  | C 23 C | 16/42  |
|                           |       |        |        | 28/00  |
|                           |       |        |        | A      |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全8頁)

(21)出願番号

特願平7-283456

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(22)出願日 平成7年(1995)10月31日

(72)発明者 今井 伸彦

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 関口 守

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 宇山 春夫

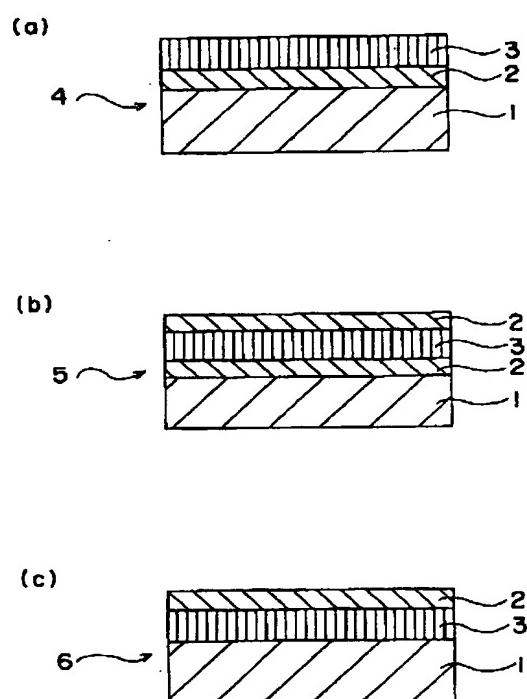
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54)【発明の名称】 バリアー性積層体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】樹脂フィルムと金属蒸着薄膜との密着性が良く、かつ、ガスバリアー性に優れたバリアー性積層体とその製造方法を提供すること。

【解決手段】樹脂フィルムの片面に低温プラズマCVD法によりシリコン化合物の薄膜を形成させ、その薄膜上に物理蒸着法により金属または金属化合物の薄膜を積層させてなる。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂フィルムの片面に低温プラズマCVD法によりシリコン化合物の薄膜を形成させ、その薄膜上に物理蒸着法により金属または金属化合物の薄膜を積層させてなることを特徴とするバリアー性積層体。

【請求項2】前記金属または金属化合物の薄膜上に、さらに前記低温プラズマCVD法によりシリコン化合物の薄膜を積層させてなることを特徴とする請求項1に記載のバリアー性積層体。

【請求項3】前記樹脂フィルムの片面に物理蒸着法により金属または金属化合物の薄膜を形成させ、その蒸着薄膜上に低温プラズマCVD法によりシリコン化合物の薄膜を積層させてなることを特徴とする請求項1に記載のバリアー性積層体。

【請求項4】前記低温プラズマCVD法によるシリコン化合物の薄膜および物理蒸着法による金属または金属化合物の薄膜を同一バッチ内で樹脂フィルム上に積層することを特徴とするバリアー性積層体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素、水蒸気等のガスバリアー性に優れ、かつ、蒸着工程、印刷工程、ラミネート工程、製袋工程等における薄膜の剥離防止、包装形態で使用時の薄膜の剥離防止性能を持つバリアー性積層体とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、食品、医療品等の包装に用いられる包装材料は、内容物の変質、特に食品においては蛋白質や油脂等の酸化、変質を抑制し、さらに味、鮮度を保持するために、また、無菌状態での取扱いが必要とされる医療品においては、有効成分の変質を抑制し、效能を維持するために、包装材料を通過する酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要があり、これら気体（ガス）を遮断するガスバリアー性を備えることが求められている。

【0003】そのため、従来酸素を遮断するバリアー性フィルムとしてポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコール共重合体フィルム、ポリアクリロニトリルフィルム等、また、水蒸気を遮断するバリアー性フィルムとしてポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等がガスバリアー性積層体を構成する包装材料として用いられており、この包装材料からなる包装フィルムが一般的に使用されてきた。

【0004】ところがこれらのフィルム単独では、酸素と水蒸気の両方に対する十分なガスバリアー性を備えておらず、一般にガスバリアー性が比較的高いといわれる特性の異なる性質の高分子樹脂組成物をラミネートまたはコーティングにより積層した積層フィルムとして包装材料に用いられてきたが、保存や使用環境における温度や湿度の影響を受け十分なガスバリアー性を発揮できな

2

い場合もあった。

【0005】また単独で酸素、水蒸気両方のバリアー性を備えている樹脂フィルムとして、ポリ塩化ビニリデンフィルム、あるいはポリエステルフィルムに塩化ビニリデン共重合体樹脂をコーティングしたフィルム、ポリプロピレンフィルムに塩化ビニリデン共重合体樹脂をコーティングしたフィルム、ナイロンフィルムに塩化ビニリデン共重合体樹脂をコーティングしたフィルム等がある。このような樹脂フィルムは使用後廃棄され焼却すると有毒ガスが発生し、環境上の問題となる恐れがある。

【0006】一方、高度なガスバリアー性が要求される包装材料には、樹脂フィルム（適当な高分子樹脂組成物で単独では高いガスバリアー性を有していない樹脂であっても）とアルミニウム等の金属または金属化合物からなる金属箔との積層フィルムが用いられてきた。しかしここで使用されるアルミニウム箔等の金属箔は、酸素、水蒸気等の気体に対するバリアー性は優れているが、使用後廃棄物として焼却されると残滓として金属が残り、また、再利用も難しいため、この金属箔の廃棄は環境への影響を避けることはできない。

【0007】また、上述のような問題を解決するものとして、最近では一酸化ケイ素（ $\text{SiO}$ ）等のケイ素酸化物（ $\text{SiO}_x$ ）、酸化アルミニウム（ $\text{Al}_x\text{O}_y$ ）、アルミニウム（ $\text{Al}$ ）等の金属、金属酸化物の薄膜を樹脂フィルム上に蒸着等の形成手段により成膜した蒸着フィルムが開発されており、これらは高分子樹脂組成物からなるガスバリアー材よりも優れたガスバリアー特性を有しており、高湿度下での劣化も少なく包装材料に用いられはじめている。そしてこれらの蒸着フィルムからなる包装材料は、蒸着フィルム単体で用いられることはほとんどなく、蒸着後の後加工として包装容器、包装袋等に加工される。例えば、包装袋は蒸着フィルムをさらに他の基材と貼り合わせ、製袋工程を経て袋状に加工されている。

【0008】しかしながら、上述の金属、金属酸化物を樹脂フィルム上に薄膜形成させた蒸着フィルムは、有機化合物である樹脂フィルムと、その樹脂フィルムに接する無機化合物である蒸着薄膜とでは、両者の機械的性質、化学的性質、熱的性質、電気的性質等の諸物性が非常に異なっている。従って、蒸着加工、印刷加工、ラミネート加工等の包装材料としての製造工程や、包装袋としての使用方法、使用環境によっては、蒸着薄膜に機械的ストレス、熱的ストレス等が付加され蒸着薄膜に傷を生じ、クラック、ピンホール等の損傷、欠陥が発生し、それらの損傷部分、欠陥部分から酸素、水蒸気等の気体が通過して本来有しているはずの高いバリアー性能が低下する問題を有している。また、無機化合物の蒸着薄膜と有機化合物である樹脂フィルム間では強固な結合が得られ難く、樹脂フィルム、インキ、接着剤等との間に剥離が生じ、十分な密着性が得られないと共に、蒸着薄膜

(3)

3

も損傷が生じバリアー性劣化する問題を有している。

【0009】このような問題に対して、蒸着基材となる樹脂フィルムと蒸着フィルムとの密着性を改良する方法に、例えば樹脂フィルムの表面をコロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、火炎処理、または熱やアルカリ等の薬品による表面処理等により、表面を活性化してから金属または金属化合物の蒸着を行うものがある。ところが樹脂フィルムの濡れ性向上にて蒸着薄膜との二次結合力の増減により接着性の向上は期待できるが、その活性能力が経時と共に減少し、この処理方法によっても必ずしも満足する接着力が得られないなどの問題を有しており十分なものとはいえない。

【0010】別な方法として、樹脂フィルムとその他の樹脂成分等と共に重合させた共重合樹脂フィルム、樹脂フィルムの製膜時に他の樹脂を共押出しさせた共押出多層樹脂フィルムを用いる方法や、蒸着基材となる樹脂フィルム表面に、樹脂フィルムの製膜時にオフラインまたはインラインで、エチレンイミン系、アミン系、エポキシ系、ウレタン系またはポリエステル系等のコーティング剤を塗布する方法があるが、両方法とも、密着性は向上するが耐熱性が劣るため熱寸法安定性が悪く、蒸着、印刷、ラミネート等の各工程における熱負荷時に蒸着薄膜が機械的ストレスを受け、それにより蒸着薄膜にクラック、ピンホール等が発生し、バリアー性が低下し十分なものとはいえない。

【0011】さらに樹脂フィルムに形成された蒸着薄膜と、印刷、ラミネートの工程によって付加されるインキ、接着剤等との密着性の改良も行われており、エチレンイミン系、アミン系、エポキシ系、ウレタン系またはポリエステル系等のコーティング剤を塗布する方法がある。コーティング剤の樹脂成分によっては、密着性の悪化あるいはバリアー性の低下が見られ、密着性とバリアー性の両者を満足させるものではない。これによればコーティング時の熱寸法安定性が悪いため、経時あるいは製袋工程や成形工程で受ける熱負荷により体積膨張または体積収縮を起こし蒸着薄膜が機械的ストレスを受け、それにより蒸着薄膜にクラック、ピンホール等が発生し、インキ、接着剤等からの剥離が発生しバリアー性が低下した。

【0012】包装材料としての性能面の問題に加えて、樹脂フィルムと蒸着薄膜の間に介在するコーティング層の塗布工程、蒸着膜と印刷層あるいは接着剤層の間に介在するコーティング層の塗布工程は、樹脂フィルム製造時にインラインでコーティング層を設ける以外、つまりほとんどの場合は、それぞれ各層別工程となるため、製造コストが非常にかかる問題がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、バリアー性積層体に関する上記のような問題点を除去するためにされ、樹脂フィルムと金属蒸着薄膜との密着性が良く、

4

かつ、ガスバリアー性に優れたバリアー性積層体とその製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、樹脂フィルムの片面に低温プラズマCVD法によりシリコン化合物の薄膜を形成させ、その薄膜上に物理蒸着法により金属または金属化合物の薄膜を積層させてなることを特徴とするバリアー性積層体である。

【0015】また、第2の発明は、第1の発明において、前記金属または金属化合物の薄膜上に、さらに前記低温プラズマCVD法によりシリコン化合物の薄膜を積層させてなることを特徴とするバリアー性積層体である。

【0016】また、第3の発明は、第1の発明において、前記樹脂フィルムの片面に物理蒸着法により金属または金属化合物の薄膜を形成させ、その蒸着薄膜上に低温プラズマCVD法によりシリコン化合物の薄膜を積層させてなることを特徴とするバリアー性積層体である。

【0017】また、第4の発明は、前記低温プラズマCVD法によるシリコン化合物の薄膜および物理蒸着法による金属または金属化合物の薄膜を同一バッチ内で樹脂フィルム上に積層することを特徴とするバリアー性積層体の製造方法である。

【0018】

【作用】上記のように本発明によれば、樹脂フィルム上に形成される低温プラズマCVD法によるシリコン化合物薄膜の作用は、その薄膜内部での強固な-O-Si-O-Si-O-結合をすると共に、基板となる樹脂フィルムとの間でも強固な化学結合を形成し、十分な密着性を発揮する。また、低温プラズマCVD法によるシリコン化合物の薄膜と物理蒸着法による金属または金属化合物の薄膜との間でも、-O-Si-O-M(金属)のような強固な化学結合を形成するため十分な密着性を発揮する。プラズマCVDシリコン化合物の薄膜は、物理蒸着法による金属または金属化合物の薄膜は内部応力、熱膨張係数等近似しているため両者の層間に生じる歪みが小さいことからも強い密着性が得られる。

【0019】さらに、プラズマCVDシリコン化合物は膜質が緻密で架橋が進んでいること、ドライ加工であるために粉塵等の異物の混入が少なく、ピンホールが非常に少ないと同時に、自身の膜でも良好なガス遮断性があると同時に、その薄膜上に物理蒸着法にて金属または金属化合物の薄膜を形成する際の膜形成ポイントが非常に多くなること、残留溶剤、脱ガスがなく蒸発粒子の付着に妨害を与えない等から、金属または金属化合物の薄膜の膜質も緻密化しバリアー性能が向上する。物理蒸着法にて形成された金属または金属化合物の薄膜は比較的多くのピンホールが存在するが、その膜上にプラズマCVDシリコン化合物膜を形成した場合、段差被覆性が良いためピンホールを覆い隠すことができ、ガス遮断性が良

(4)

5

好になる。

【0020】プラズマCVDシリコン化合物膜は強い硬度を持ち、耐熱性が良好であり、ウェットコーティング膜程厚みを必要とせず、しかも膜厚制御性も良好である。これは加工性、生産性に非常に有利である。従つて、プラズマCVDシリコン化合物膜は、物理蒸着法による金属または金属化合物の薄膜に対するアンカーコート層、トップコート層として従来のウェットコート層より非常に有効である。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。図1(a)、(b)、(c)はそれぞれ本発明のバリアー性積層体の構成を説明する断面図であり、図2は本発明のバリアー性積層体を製造する装置の模式説明図である。図1(a)、(b)、(c)において、4、5、6はバリアー性積層体であり、1は樹脂フィルム、2は低温プラズマCVDシリコン化合物薄膜、3は金属または金属化合物蒸着薄膜である。

【0022】樹脂フィルム(1)は、シート状またはフィルム状のものであって、ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン等)、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン2,4-ナフレート等)、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン12等)、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドポリサルファン、ポリエーテルサルファン、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、テトラフルオロエチレン、一塩化三フッ化エチレン、フッ化エチレンプロピレン共重合体、ポリイミドなど通常包装材料として用いられるものが使用できる。これら樹脂フィルム(1)は用途に応じて上記材料から適宜選択される。必要に応じて二軸延伸フィルムを使用できる。また、これらの樹脂フィルムには、例えば帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤等公知の添加剤を加えることができ、必要に応じて適宜添加される。

【0023】さらに樹脂フィルム(1)の表面をコロナ放電処理、プラズマ活性化処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、または粗面化処理などの表面活性化処理、また、クリーニング処理、帯電除去処理など公知の表面処理を行うこと、または、オフラインやインラインで、エチレンイミン系、アミン系、エポキシ系、ウレタン系、ポリエステル系などのコーティング剤を塗布し、樹脂フィルム(1)と低温プラズマCVDシリコン化合物薄膜(2)、あるいは、金属あるいは金属化合物蒸着薄膜(3)との密着性を向上させることも可能である。樹脂フィルム(1)の厚さは特に制限されないが、蒸着工程の加工適性などを考慮すると2~400μmの範囲が好ましい。

#### 【0024】低温プラズマCVDシリコン化合物薄膜

6

(2)は、例えばSiO、SiO<sub>2</sub>などシリコン酸化膜(SiO<sub>x</sub>)、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などシリコン窒化膜(SiN<sub>y</sub>)、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>などシリコン酸化窒化膜等である。形成方法は直流(DC)プラズマ、低周波プラズマ、高周波(RF)プラズマ、パルス波プラズマ、3極構造プラズマ、マイクロ波プラズマ、ダウンストリームプラズマ、カラムナープラズマ、プラズマアシッテドエピタキシー等の低温プラズマ発生装置が用いられる。プラズマの安定性の点から高周波(RF)プラズマ方式がより好ましい。原料ガスとして、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiH<sub>x</sub>F<sub>y</sub>、TEOS等と、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、PSG等の混合ガスが用いられる。これらの原料ガスを前記方式にてプラズマ化させ、樹脂フィルム上に堆積させる。

#### 【0025】低温プラズマCVDシリコン化合物薄膜

(2)の膜厚は、10~5000Åの範囲で良く、好ましくは50~500Åの範囲である。これは膜厚が10Åを下回ると膜に抜けが生じ易く、また、5000Åを超えると蒸着薄膜のフレキシビリティーが損なわれ、クラック、ピンホールが発生し易くなる。なお、CVDシリコン化合物薄膜(2)は単一成分のみでなく多成分であっても、あるいは単層膜に限らず多層膜であっても良い。

【0026】金属あるいは金属化合物蒸着薄膜(3)には、アルミニウム、シリカ、チタニウム、亜鉛、ジルコニウム、マグネシウム、錫、銅、鉄などの金属やこれらの金属の酸化物、窒化物、硫化物、フッ化物など、例えば酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ケイ素(SiO)、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)、酸化チタニウム(TiO<sub>2</sub>)、酸化亜鉛(ZnS)、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)、酸化マグネシウム(MgO)、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)、酸化錫(SnO<sub>2</sub>)、酸化銅(CuO)、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などが用いられる。形成方法は、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどの蒸着法を用いることができるが、真空蒸着、イオンプレーティングが生産性の点から好ましい。蒸着装置の加熱方式は抵抗加熱、エレクトロニビーム(EB)加熱、高周波誘導加熱などが用いられる。

【0027】金属あるいは金属化合物蒸着薄膜(3)の膜厚は50~5000Åの範囲で良く、好ましくは200~1500Åの範囲である。これは膜厚が50Åを下回ると蒸着薄膜に抜けが生じ、バリアー性にバラツキが生じ易く、また、5000Åを超えると蒸着薄膜のフレキシビリティーが損なわれ、クラック、ピンホールが発生し易くなり、バリアー性が低下する。なお、蒸着薄膜は単一成分の単層に限られることなく、上記の蒸着材料の混合物からなる蒸着薄膜であっても、また2層以上の多層膜であっても良い。

#### 【0028】低温プラズマCVDシリコン化合物薄膜

(2)と金属あるいは金属化合物蒸着薄膜(3)は、図

(5)

7

2に示す同一の真空蒸着兼低温プラズマCVD発生装置(10)内でそれぞれ別々の部屋(22-1、22-2と23)に分かれてコントロールされ、連続的に順次積層される。真空蒸着兼低温プラズマCVD発生装置(10)は内部を $2 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ Torr、好ましくは $8 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-5}$ Torrまで真空に引いた後、低温プラズマCVD及び蒸着処理を行う。

## 【0029】

【実施例】以下、図2を用い本発明の具体的な実施例を挙げ詳細に説明する。

〈実施例1〉樹脂フィルム(1)である例えば厚み12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(以下PETと略称する)の巻出しロール(11)が、真空蒸着兼低温プラズマCVD発生装置(10)内のロール室(21)に装填されている。このPETフィルム(1)は、ガイドロール(12)を通り金属製の冷却ドラム(13)に抱かれながら低温プラズマCVD発生室(22-1)、ついで蒸着源(14)を有する蒸着室(23)、低温プラズマCVD発生室(22-2)、を順次通って、最後に冷却ドラム(13)から離れてガイドロール(12)を経てロール室(21)に設置されている巻取りロール(15)に巻取られる構造を有している。

【0030】先ず真空蒸着兼低温プラズマCVD発生装置(10)全体を真空度 $1.5 \times 10^{-5}$ Torrとした後、低温プラズマCVD発生室(22-1)の冷却ドラム(13)上を走行しているPETフィルム(1)に、原料ガス源(16-1)より流量調整されたTEOSと酸素ガス(25%)の混合ガスを供給し、1.0Torrとした。同時に高電圧源(17-1)より周波数13.56MHzの周波(RF)をプラズマ発生電源(カソード、18-1)に印加し、500Wのパワーにて供給ガスを励起させプラズマを発生させた。アノードとなる冷却ドラム(13)上を走行しているPETフィルム(1)の表面に厚さ100ÅのSiO<sub>2</sub>(H)のプラズマCVD膜(2)を堆積させた。

【0031】さらに蒸着室(23)の冷却ドラム(13)を抱くように走行している、低温プラズマCVDシリコン化合物薄膜(2)を堆積させたPETフィルム(1)の低温プラズマCVDシリコン化合物薄膜(2)の上に、酸化ケイ素SiOをEB-Power 30KV-0.75A、圧力 $2 \times 10^{-4}$ Torrの条件で膜厚500Åに蒸着積層し、PET(1)/CVDシリコン化合物薄膜(2)/SiO(3)構成の蒸着フィルムを作製した。

【0032】さらに低温プラズマCVD発生室(22-2)のアノードとなる冷却ドラム(13)を抱くように走行しているPET(1)/CVDシリコン化合物薄膜(2)/SiO蒸着フィルム(3)のSiO蒸着薄膜上に、原料ガス源(16-2)より流量調整されたTEO

8

Sと酸素ガス(25%)の混合ガスを供給し、圧力1.0Torrとした。同時に高電圧源(17-2)より周波数13.56MHzの周波(RF)をプラズマ発生電源(カソード、18-2)に印加し、500Wのパワーにて供給ガスを励起させプラズマを発生させ、厚さ100Åの組成SiO<sub>2</sub>(H)のプラズマCVD膜(2)を堆積させ、ついでこのPETフィルムは冷却ドラム(13)を離れ、ガイドロール(12)を通り巻取りロール(15)に連続的に巻取られ、本発明のバリアー性積層体(5)、PET(1)/CVD-SiO<sub>2</sub>(2)/SiO(3)/CVD-SiO<sub>2</sub>(2)が作製される(図1(b)参照)。

【0033】得られたバリアー性積層体(5)の最外層プラズマCVD膜面に、熱接着性樹脂として厚さ30μmの未延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネート法により貼り合わせた。

【0034】〈実施例2〉低温プラズマCVD発生室(22-2)にてプラズマCVD-SiO<sub>2</sub>膜を積層しなかった以外は、実施例1と同様にしてバリアー性積層体(4)を作製した。すなわち、PET(1)/CVD-SiO<sub>2</sub>(2)/SiO(3)構成の積層体(4)である(図1(a)参照)。

【0035】〈実施例3〉低温プラズマCVD室(22-1)にてプラズマCVD-SiO<sub>2</sub>膜を積層しなかった以外は、実施例1と同様にしてバリアー性積層体(6)を作製した。すなわち、PET(1)/SiO(3)/CVD-SiO<sub>2</sub>(2)構成の積層体(6)である(図1(c)参照)。

【0036】〈実施例4〉蒸着材料を酸化アルミニウム(純度99.99%)、蒸着条件をEB-Power 30KV-0.75Aとした以外は、実施例1と同様にしてバリアー性積層体を作製した。すなわち、PET/CVD-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CVD-SiO<sub>2</sub>構成の積層体である。

【0037】〈実施例5〉2つの低温プラズマCVD発生室(22-1、22-2)にて、原料ガス源(16-1、16-2)より流量調整された混合ガスにSiH<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>(25%)の混合ガスを用い、シリコン窒化膜SiN<sub>x</sub>を堆積した以外は、実施例1と同様にしてバリアー性積層体を作製した。すなわち、PET/SiN<sub>x</sub>/SiO/SiN<sub>x</sub>構成の積層体である。

【0038】〈比較例1〉2つの低温プラズマCVD発生室(22-1、22-2)にて、プラズマCVD-SiO<sub>2</sub>膜を積層しなかった以外は、実施例1と同様にして積層体を作製した。すなわち、PET/SiO構成の積層体である。

【0039】〈比較例2〉2つの低温プラズマCVD発生室(22-1、22-2)にて、プラズマCVD-SiO<sub>2</sub>膜を積層しなかった以外は、実施例4と同様にして積層体を作製した。すなわちPET/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>構成

(6)

9

の積層体である。

【0040】(比較例3) 積層体基材フィルムとして、厚さ $12\mu\text{m}$ のPETフィルム面に、グラビアコート法によりTEOS水溶液を塗布乾燥し、厚さ $0.1\mu\text{m}$ のコーティング膜を形成したコーティングPETを用いた以外は、比較例1と同様にして積層体を作製した。すなわち、PET/コーティング層/SiO構成の積層体である。

【0041】(比較例4) 比較例3で得られた積層体の酸化ケイ素SiO蒸着膜面に、グラビアコート法によりTEOS水溶液を塗布乾燥し、また厚さ $0.1\mu\text{m}$ のコーティング膜を形成したコーティングPETを用いた以外は、比較例1と同様にして積層体を作製した。すなわち、PET/コーティング層/SiO/コーティング層構成の積層体である。

【0042】以上のようにして作製した実施例、比較\*

10

\*例、合計9例の積層体のバリアー特性を示す酸素透過率、透湿度と、積層体のプラズマCVD膜および蒸着膜の密着特性を示す剥離強度を示す剥離強度の各物性について、以下に示す測定条件に従って測定した。その結果を表1に示す。

酸素透過率……モコン法(MOCON OXTRAN-10/50A)、 $25^\circ\text{C}-100\%\text{RH}$ 、試料は蒸着フィルムとラミネートフィルム。

透湿度……モコン法(MOCON PERMATER AN-W6)、 $40^\circ\text{C}-90\%\text{RH}$ 、試料は蒸着フィルムとラミネートフィルム。

剥離強度……インストロン型引張試験機、試料 $15\text{mm}$ 幅、剥離角度 $90^\circ$ 、剥離速度 $300\text{mm}/\text{min}$ 、試料はラミネートフィルム。

#### 【0043】

【表1】

|      | バリアー性                             |                                |    | 密着性              |    |
|------|-----------------------------------|--------------------------------|----|------------------|----|
|      | 酸素透過率<br>(cc/m <sup>2</sup> /day) | 透湿度<br>(g/m <sup>2</sup> /day) | 評価 | 剥離強度<br>(g/15mm) | 評価 |
| 実施例1 | 0.1                               | 0.2                            | ◎  | 550              | ◎  |
| 実施例2 | 0.4                               | 0.4                            | ◎  | 530              | ◎  |
| 実施例3 | 0.3                               | 0.4                            | ◎  | 560              | ◎  |
| 実施例4 | 0.2                               | 0.2                            | ◎  | 670              | ◎  |
| 実施例5 | 0.3                               | 0.4                            | ◎  | 600              | ◎  |
| 比較例1 | 2.2                               | 2.9                            | ○  | 410              | △× |
| 比較例2 | 2.5                               | 2.5                            | ○  | 430              | △× |
| 比較例3 | 6.5                               | 3.4                            | △× | 450              | ○  |
| 比較例4 | 7.1                               | 3.1                            | △× | 490              | ○  |

〈評価〉 ◎:非常に良好 ○:やや良好 △:やや不良 ×:不良

【0044】表1から考察すると、酸素、水蒸気に対するバリアー性は、実施例1～5は非常に良好な結果が得られ、比較例1、2はやや良好なバリアー性が得られ

た。比較例3、4はやや不良あるいは不良であった。積層体のプラズマCVD膜および蒸着膜の密着特性を示す剥離強度は、実施例1～5は非常に良好な密着性が得ら

(7)

11

れ、比較例3、4はやや良好な結果が得られ、比較例1、2はやや不良あるいは不良であった。

## 【0045】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、樹脂フィルム上で金属、金属化合物蒸着膜間、または金属、金属化合物蒸着膜上に、低温プラズマCVD法によるシリコン化合物薄膜を設けることにより、積層体のガスバリアー性および積層体の密着性が向上する。また、低温プラズマCVD法によるシリコン化合物薄膜層は耐熱性、熱寸法安定性、硬度に優れることから、蒸着、印刷、ラミネート、製袋等の積層体製造工程における機械的ストレス、熱的ストレスからくる歪みによるクラック、ピンホールが発生しにくく、バリアー性劣化が起き難い。さらに、ウェットコーティング膜厚みを必要とせず、しかも膜厚制御性も良好であるため、加工性、生産性に非常に有利である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】(a) 本発明のバリアー性積層体の一実施例を示す断面図である。

(b) 本発明のバリアー性積層体の別の実施例を示す断面図である。

(c) 本発明のバリアー性積層体のさらに別の実施例を示す断面図である。

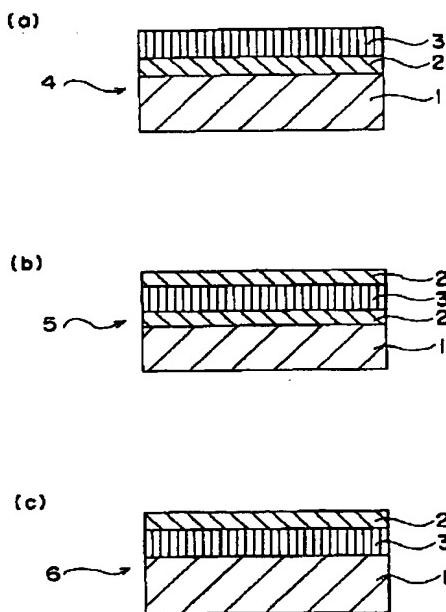
12

【図2】本発明のバリアー性積層体を製造する装置を説明する模式説明図である。

## 【符号の説明】

- 1 ……樹脂フィルム
- 2 ……低温プラズマCVDシリコン化合物薄膜、CVD-SiO<sub>2</sub>
- 3 ……金属または金属化合物蒸着薄膜、SiO
- 4 ……バリアー性積層体
- 5 ……バリアー性積層体
- 6 ……バリアー性積層体
- 10 ……真空蒸着兼低温プラズマCVD発生装置
- 11 ……巻出しロール
- 12 ……ガイドロール
- 13 ……冷却ドラム
- 14 ……蒸着源
- 15 ……巻取りロール
- 16-1、16-2 ……原料ガス源
- 17-1、17-2 ……高電圧源
- 18-1、18-2 ……プラズマ発生電源
- 21 ……ロール室
- 22-1、22-2 ……低温プラズマCVD発生室
- 23 ……蒸着室

【図1】



(8)

【図2】

